

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-348553

(P2001-348553A)

(43)公開日 平成13年12月18日(2001. 12. 18)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード*(参考)
C 0 9 J 153/00		C 0 9 J 153/00	4 F 0 7 3
C 0 8 F 4/06		C 0 8 F 4/06	4 J 0 0 4
8/50		8/50	4 J 0 1 5
220/18		220/18	4 J 0 2 6
297/06		297/06	4 J 0 4 0
審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 15 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2000-174227(P2000-174227)

(22)出願日 平成12年6月6日(2000.6.6)

(71)出願人 000003964

日東電工株式会社

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

(72)発明者 山本 道治

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東  
電工株式会社内

(72)発明者 諸石 裕

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東  
電工株式会社内

(74)代理人 100079153

弁理士 称▲ぎ▼元 邦夫

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 粘着剤組成物とその粘着シート類およびこれらの製造方法

(57)【要約】

【課題】 (メタ)アクリレート系ポリマー成分を導入したブロック共重合体を使用して、粘着特性の良好な粘着剤組成物を得る。

【解決手段】 (メタ)アクリレート系モノマーと(メタ)アクリル酸前駆モノマーとの混合物と、(メタ)アクリレート系モノマー単独とを、遷移金属とその配位子の存在下、重合開始剤を用いて、適宜の順にリビングラジカル重合して、(メタ)アクリレート-(メタ)アクリル酸系前駆ポリマーブロックAと(メタ)アクリレート系ポリマーブロックBとが少なくとも2ブロック結合したブロック共重合前駆体を生成し、ついで、上記ポリマーブロックAを(メタ)アクリレート-(メタ)アクリル酸系ポリマーブロックAに変換して、このポリマーブロックAと(メタ)アクリレート系ポリマーブロックBとが少なくとも2ブロック結合したブロック共重合体を得、これを粘着剤組成物の主剤成分とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (メタ)アクリレートー(メタ)アクリル酸系ポリマーブロックAと(メタ)アクリレート系ポリマーブロックBとが少なくとも2ブロック結合したブロック共重合体を主剤成分として含有することを特徴とする粘着剤組成物。

【請求項2】 (メタ)アクリレートー(メタ)アクリル酸系ポリマーブロックAのガラス転移温度が0～70℃であり、(メタ)アクリレート系ポリマーブロックBのガラス転移温度が-70～-20℃である請求項1に記載の粘着剤組成物。

【請求項3】 ブロック共重合体は、A-B型またはA-B-A型のブロック共重合体である請求項1または請求項2に記載の粘着剤組成物。

【請求項4】 ①(メタ)アクリレート系モノマーと(メタ)アクリル酸前駆モノマーとの混合物と、(メタ)アクリレート系モノマーとを、遷移金属とその配位子の存在下、重合開始剤を使用して、適宜のモノマー順にリビングラジカル重合して、(メタ)アクリレートー(メタ)アクリル酸系前駆ポリマーブロックAと(メタ)アクリレート系ポリマーブロックBとが少なくとも2ブロック結合したブロック共重合前駆体を生成したのち、②上記の(メタ)アクリレートー(メタ)アクリル酸系前駆ポリマーブロックAを(メタ)アクリレートー(メタ)アクリル酸系ポリマーブロックAに変換して、(メタ)アクリレートー(メタ)アクリル酸系ポリマーブロックAと(メタ)アクリレート系ポリマーブロックBとが少なくとも2ブロック結合したブロック共重合体を生成し、これを主剤成分として使用することを特徴とする粘着剤組成物の製造方法。

【請求項5】 (メタ)アクリル酸前駆モノマーは、ターシヤルブチル(メタ)アクリレートである請求項4に記載の粘着剤組成物の製造方法。

【請求項6】 遷移金属と配位子の組み合わせは、Cu<sup>+</sup>・ヒビリジン錯体である請求項4または請求項5に記載の粘着剤組成物の製造方法。

【請求項7】 ブロック共重合前駆体を、酸触媒の存在下、加熱処理して、(メタ)アクリレートー(メタ)アクリル酸系前駆ポリマーブロックAを(メタ)アクリレートー(メタ)アクリル酸系ポリマーブロックAに変換する請求項4～6のいずれかに記載の粘着剤組成物の製造方法。

【請求項8】 支持体上に請求項1～3のいずれかに記載の粘着剤組成物からなる層を設けてなる粘着シート類。

【請求項9】 請求項4の①の方法によりブロック共重合前駆体を生成したのち、このブロック共重合前駆体に光酸発生剤を混合し、これを支持体上に塗布し、紫外線の照射後、加熱処理して、上記前駆体の(メタ)アクリレートー(メタ)アクリル酸系前駆ポリマーブロックA

を(メタ)アクリレートー(メタ)アクリル酸系ポリマーブロックAに変換して、支持体上に(メタ)アクリレートー(メタ)アクリル酸系ポリマーブロックAと(メタ)アクリレート系ポリマーブロックBとが少なくとも2ブロック結合したブロック共重合体を含有する粘着剤組成物の層を設けることを特徴とする粘着シート類の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、(メタ)アクリレートー(メタ)アクリル酸系ポリマーブロックAと(メタ)アクリレート系ポリマーブロックBとが少なくとも2ブロック結合したブロック共重合体を主剤成分として含有する粘着剤組成物と、これをシート状やテープ状などの形態とした粘着シート類と、これらの製造方法とに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、包装用粘着テープ、塗装用マスキング用粘着テープ、生理用品用粘着テープ、紙オムツ固定用粘着テープおよび粘着ラベルなど、圧着する程度で簡単に接着することが要求される用途に対して、溶剤型、エマルジョン型、ホットメルト型などの粘着剤が用いられている。

【0003】溶剤型の粘着剤としては、アクリル系やゴム系などが知られているが、近年、乾燥効率や省エネルギー性および作業環境の面から、溶剤の使用量をできるだけ削減することが要望されている。この要望に対して、ポリマー重合時の溶剤の使用量を少なくすると、発生する重合熱の制御の点から、安全性に問題があった。また、エマルジョン型の粘着剤では、ポリマー粒子が水中に分散しているため、粘着剤層の形成に際して、最終的に水分を除去する必要があり、乾燥効率や省エネルギー性の理由で、やはり問題があった。

【0004】ホットメルト型の粘着剤は、溶剤型やエマルジョン型の粘着剤に比べて、安全性や経済性などの面ですぐれており、たとえば、SIS(スチレンーイソブレンースチレンブロック共重合体)を主剤成分としたものが知られている。しかし、このようなブロック共重合体を使用した粘着剤は、一般に、耐光性が良くなく、これを用いた製品の経日による性能劣化が問題となる。このため、上記耐光性を低下させる原因となるイソブレン系ポリマー成分に代えて、一般的に耐光性が良いことが知られている(メタ)アクリレート系ポリマー成分を導入して、上記問題のない粘着剤を得る試みがなされている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、スチレンと(メタ)アクリレート系モノマーとのランダム共重合体は、容易に合成可能であり、これを粘着剤の主成分とした例はみられるが、粘着特性の面で満足できるもの

は得られなかった。一方、スチレンと(メタ)アクリレート系モノマーとのブロック共重合体については、ラジカル重合法、アニオン重合法、カチオン重合法のいずれの重合法によっても、容易には得られず、これを粘着剤の主成分とした例はみられない。

【0006】本発明は、上記の事情に照らし、(メタ)アクリレート系ポリマー成分を導入したブロック共重合体を、無溶剤または少量の溶剤の存在下、安全性に問題を生じることなく生成して、従来のエマルジョン型のような経済性の問題、つまり、水分除去のための乾燥効率や省エネルギー性などの問題を生じずに、粘着力と凝集力を満足する、粘着特性にすぐれた粘着剤組成物、とくに曲面に対する粘着力な良好な粘着剤組成物と、その粘着シート類を得ることを目的としている。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的に対して、鋭意検討した結果、まず、スチレンと、(メタ)アクリレート系モノマーとを、遷移金属とその配位子からなる特定の活性化剤および重合開始剤を用いて、適宜の順にリビングラジカル重合させると、従来では困難とされていたスチレン系ポリマーブロックAと(メタ)アクリレート系ポリマーブロックBとからなるA-B型やA-B-A型などのブロック共重合体を、無溶剤または少量の溶剤の存在下、重合熱の制御などの安全性の問題を生じることなく、容易に生成できることを知り、これを主剤成分とした粘着剤組成物を、本発明の先行発明として、既に提案(特許出願)した。

【0008】本発明者らは、この先行発明をもとにして、さらに上記ブロック共重合体において、スチレン系モノマーに代えて、アクリル系粘着剤の改質用モノマーとして一般的である(メタ)アクリル酸を使用し、かつこれと(メタ)アクリレート系モノマーとの混合物を用いて、(メタ)アクリレート-(メタ)アクリル酸系ポリマーブロックAと(メタ)アクリレート系ポリマーブロックBとからなるブロック共重合体を生成し、これを粘着剤の主剤成分とすれば、先行発明と同等ないしそれ以上の粘着特性を発揮する、さらには(メタ)アクリル酸をランダムに共重合させたアクリル系ポリマーを主剤成分とした一般のアクリル系粘着剤に比べてすぐれた粘着特性を発揮する粘着剤組成物が得られるものと考えた。しかし、上記のリビングラジカル重合において、重合性モノマーのひとつとして(メタ)アクリル酸を使用すると、これが活性化剤である遷移金属を失活させるためか、上記ブロック共重合体を生成させることができなかった。

【0009】そこで、本発明者らは、この問題を克服するため、さらに検討を続けた結果、(メタ)アクリル酸を使用する代わりに、ターシヤルブチル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸前駆モノマーを使用し、これと(メタ)アクリレート系モノマーとの混合物

を用いて、この混合物と(メタ)アクリレート系モノマー単独とを、前記同様に適宜の順にリビングラジカル重合させると、上記のような失活の問題を起こすことなく、(メタ)アクリレート-(メタ)アクリル酸系前駆ポリマーブロックAと(メタ)アクリレート系ポリマーブロックBとからなるブロック共重合前駆体を生成することができ、これをその後に酸触媒の存在下で加熱処理するなどして、上記(メタ)アクリレート-(メタ)アクリル酸系前駆ポリマーブロックAを(メタ)アクリレート-(メタ)アクリル酸系ポリマーブロックAに変換すると、つまり上記前駆部分を分解して遊離のカルボキシシル基を持つポリマーブロックAに変換すると、当初の目的とする(メタ)アクリレート-(メタ)アクリル酸系ポリマーブロックAと(メタ)アクリレート系ポリマーブロックBとからなるA-B型やA-B-A型などの各種タイプのブロック共重合体を生成できるものであることがわかった。

【0010】すなわち、この方法では、最初のリビングラジカル重合により、無溶剤または少量の溶剤の存在下、重合熱の制御などの安全性の問題を生じずに、容易にブロック共重合前駆体を生成でき、またつぎのブロック共重合体に変換する際にも、無溶剤または少量の溶剤の存在下で取り扱うことができ、このような方法で得られたブロック共重合体を粘着剤組成物の主剤成分として使用すると、従来のエマルジョン型のような経済性の問題を生じることなく、しかも(メタ)アクリル酸を構成単位のひとつとした上記ポリマーブロックAの存在により架橋処理を施さなくても大きな凝集力を発揮し、この凝集力とともに粘着力をも満足する、また上記ポリマーブロックAが(メタ)アクリル酸だけでなく(メタ)アクリレートをも構成単位としているため、ブロック共重合体全体として破断伸びや破断強度の大きい強靱で粘り強いポリマー特性を示し、その結果として、曲面に対する粘着力な良好な粘着剤組成物が得られるものであることがわかった。

【0011】本発明は、以上の知見をもとにして、完成されたものであり、その要旨とするところは、(メタ)アクリレート-(メタ)アクリル酸系ポリマーブロックAと(メタ)アクリレート系ポリマーブロックBとが少なくとも2ブロック結合したブロック共重合体を主剤成分として含有することを特徴とする粘着剤組成物にあり、とくに上記の(メタ)アクリレート-(メタ)アクリル酸系ポリマーブロックAのガラス転移温度が0~70℃であり、(メタ)アクリレート系ポリマーブロックBのガラス転移温度が-70~-20℃である上記構成の粘着剤組成物、また上記のブロック共重合体がA-B型またはA-B-A型のブロック共重合体である上記構成の粘着剤組成物を提供できるものである。

【0012】また、本発明は、上記構成の粘着剤組成物の製造方法として、①(メタ)アクリレート系モノマー

と(メタ)アクリル酸前駆モノマーとの混合物と、(メタ)アクリレート系モノマーとを、遷移金属とその配位子の存在下、重合開始剤を使用して、適宜のモノマー順にリビングラジカル重合して、(メタ)アクリレート(メタ)アクリル酸系前駆ポリマーブロックAと(メタ)アクリレート系ポリマーブロックBとが少なくとも2ブロック結合したブロック共重合前駆体を生成したのち、②上記の(メタ)アクリレート(メタ)アクリル酸系前駆ポリマーブロックAを(メタ)アクリレート(メタ)アクリル酸系ポリマーブロックAに変換して、(メタ)アクリレート(メタ)アクリル酸系ポリマーブロックAと(メタ)アクリレート系ポリマーブロックBとが少なくとも2ブロック結合したブロック共重合体を生成し、これを主剤成分として使用することを特徴とする粘着剤組成物の製造方法を提供できるものである。

【0013】とくに、本発明は、上記の(メタ)アクリル酸前駆モノマーがターシャリブチル(メタ)アクリレートである上記構成の粘着剤組成物の製造方法、また上記の遷移金属と配位子の組み合わせが $Cu^{+1}$ -ビピリジン錯体である上記構成の粘着剤組成物の製造方法、さらに上記のブロック共重合前駆体を、酸触媒の存在下、加熱処理して、(メタ)アクリレート(メタ)アクリル酸系前駆ポリマーブロックAを(メタ)アクリレート(メタ)アクリル酸系ポリマーブロックAに変換する上記構成の粘着剤組成物の製造方法を提供できるものである。

【0014】また、本発明は、支持体上に上記構成の粘着剤組成物からなる層を設けてなる粘着シート類と、このような粘着シート類の製造方法として、前記①の方法によりブロック共重合前駆体を生成したのち、このブロック共重合前駆体に光酸発生剤を混合し、これを支持体上に塗布し、紫外線の照射後、加熱処理して、上記前駆体の(メタ)アクリレート(メタ)アクリル酸系前駆ポリマーブロックAを(メタ)アクリレート(メタ)アクリル酸系ポリマーブロックAに変換して、支持体上に(メタ)アクリレート(メタ)アクリル酸系ポリマーブロックAと(メタ)アクリレート系ポリマーブロックBとが少なくとも2ブロック結合したブロック共重合体を含有する粘着剤組成物の層を設けることを特徴とする粘着シート類の製造方法とを提供することができる。

【0015】なお、この明細書において、「粘着シート類」とは、接着業界において、広く使用されている粘着シート、粘着テープおよびこれらと類似の形状を有する各種の粘着製品(粘着ラベルなど)を総称したものである。

【0016】

【発明の実施の形態】リビングラジカル重合法に関しては、たとえば、(1) Pattenらによる報告、“Radical Polymerization Yielding Polymers with  $M_w/M_n \sim 1.05$  by Homogeneous Atom Transfer Radical Polymerization” Polymer Preprinted, pp 575-6, No37 (March 1996)、(2) Matyjaszewskiらによる報告、“Controlled/Living Radical Polymerization. Halogen Atom Transfer Radical Polymerization Promoted by a  $Cu(I)/Cu(II)$  Redox Process” Macromolecules 1995, 28, 7901-10 (October 15, 1995)、(3) 同著 PCT/US96/03302, International Publication No. WO96/30421 (October 3, 1996)、(4) M. Sawamotoらの報告、“Ruthenium-mediated Living Radical polymerization of Methyl Methacrylate” Macromolecules, 1996, 29, 1070. などが知られている。

【0017】本発明者らは、このリビングラジカル重合法により、活性化剤として遷移金属とその配位子を使用し、これらの存在下、重合開始剤を使用して、(メタ)アクリレート系モノマーと(メタ)アクリル酸前駆モノマーとの混合物と、(メタ)アクリレート系モノマー単独とを、適宜の順にリビングラジカル重合させることにより、(メタ)アクリレート(メタ)アクリル酸系前駆ポリマーブロックAと(メタ)アクリレート系ポリマーブロックBとが少なくとも2ブロック結合したブロック共重合前駆体、たとえばA-B型やA-B-A型などのブロック共重合前駆体を、容易に生成できるものであることを見出した。

【0018】遷移金属としては、Cu、Ru、Fe、Rh、VまたはNiがあり、通常、これら金属のハロゲン化物(塩化物、臭化物など)の中から、用いられる。また、配位子は、遷移金属を中心にして配位して錯体を形成するものであつて、ビピリジン誘導体、メルカプタン誘導体、トリフルオレート誘導体などが好ましく用いられる。遷移金属とその配位子の組み合わせの中でも、 $Cu^{+1}$ -ビピリジン錯体が、重合の安定性や重合速度の面で、最も好ましい。

【0019】重合開始剤としては、 $\alpha$ -位にハロゲンを含有するエステル系またはスチレン系誘導体が好ましく、とくに2-ブロモ(またはクロロ)プロピオン酸誘導体、塩化(または臭化)1-フェニル誘導体が好ましく用いられる。具体的には、臭素または塩素を分子内に1個だけ有する1官能基型として、2-ブロモ(またはクロロ)プロピオン酸メチル、2-ブロモ(またはクロロ)プロピオン酸エチル、2-ブロモ(またはクロロ)-2-メチルプロピオン酸メチル、2-ブロモ(またはクロロ)-2-メチルプロピオン酸エチル、塩化(または臭化)1-フェニルエチル、2-ブロモ(またはクロロ)プロピオン酸2-ヒドロキシエチル、2-ブロモ(またはクロロ)プロピオン酸4-ヒドロキシブチル、2-ブロモ(またはクロロ)-2-メチルプロピオン酸2-ヒドロキシエチル、2-ブロモ(またはクロロ)-2-メチルプロピオン酸4-ヒドロキシブチルなどが挙げられる。また、臭素または塩素を分子内に2個有する2官能基型として、エチレンビス(2-ブロモ-2-メ

チルプロビオネート)などが挙げられる。

【0020】(メタ)アクリレート-(メタ)アクリル酸系前駆ポリマーブロックAを構成させる重合性モノマーのひとつである(メタ)アクリレート系モノマーには、一般式(1):  $\text{CH}_2=\text{CR}^1\text{COOR}^2$  (式中、 $\text{R}^1$ は水素原子またはメチル基、 $\text{R}^2$ は炭素数2~14のアルキル基である)で表されるアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステルが用いられる。これらアルキルエステルの中でも、とくにn-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、イソノニルアクリレートなどの炭素数4~12のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステルが好ましく用いられる。

【0021】また、(メタ)アクリレート-(メタ)アクリル酸系前駆ポリマーブロックAを構成させるもうひとつの重合性モノマーである(メタ)アクリル酸前駆モノマーは、重合時に活性化剤である遷移金属を失活させる心配がなく、しかも重合後に酸触媒により分解して遊離のカルボキシル基を生じさせるものであればよく、たとえば、ターシャールブチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロピラニル(メタ)アクリレート、トリメチルシリル(メタ)アクリレートなどが用いられる。これらの(メタ)アクリル酸前駆モノマーの中でも、とくにターシャールブチル(メタ)アクリレートが好ましく用いられる。

【0022】上記の(メタ)アクリレート系モノマーと(メタ)アクリル酸前駆モノマーとの混合物は、(メタ)アクリレート-(メタ)アクリル酸系前駆ポリマーブロックAを(メタ)アクリレート-(メタ)アクリル酸系ポリマーブロックAに変換したのちのガラス転移温度が0~70℃、好適には10~60℃となるように、その組成が決定される。通常は、上記の(メタ)アクリレート系モノマー100重量部あたり、(メタ)アクリル酸前駆モノマーが40~400重量部、とくに好ましくは60~200重量部となるようにすると、上記ガラス転移温度の(メタ)アクリレート-(メタ)アクリル酸系ポリマーブロックAを生成しやすく、粘着力および凝集力などの粘着特性に好結果が得られやすい。

【0023】また、(メタ)アクリレート系ポリマーブロックBを構成させる重合性モノマーである(メタ)アクリレート系モノマーとしては、前記した一般式(1)で表される(メタ)アクリル酸アルキルエステルと同様のもの、とくに、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、イソノニルアクリレートなどの炭素数4~12のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステルが好ましく用いられる。これらのモノマーは、(メタ)アクリレート系ポリマーブロックBのガラス転移温度が-70~-20℃、好ましくは-60~-30℃となるように、その組成が決定される。

【0024】(メタ)アクリレート系ポリマーブロックBを構成させる重合性モノマーとしては、上記の(メタ)アクリレートのほかに、これと共重合可能な改質用モノマーを併用することもできる。具体的には、イソボルニル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、マレイン酸のモノまたはジエステル、グリシジル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N-ビニルピロリドン、アクリロニトリル、(メタ)アクリロリイルモルホリン、スチレンやメチルスチレンなどのスチレン誘導体などが用いられる。これらの改質用モノマーは、良好な粘着特性を得るため、(メタ)アクリレート系モノマー全体の30重量%以下、好ましくは20重量%以下とし、(メタ)アクリレート系ポリマーブロックBのガラス転移温度が前記範囲となるようにするのがよい。

【0025】上記のリビングラジカル重合法において、重合開始剤として1官能基型のものを使用し、最初に、(メタ)アクリレート系モノマーをこれ単独で重合して(メタ)アクリレート系ポリマーブロックBを生成し、つぎに(メタ)アクリレート系モノマーと(メタ)アクリル酸前駆モノマーとの混合物を加えてこのモノマーの重合を続けて(メタ)アクリレート-(メタ)アクリル酸系前駆ポリマーブロックAを生成すると、A-B型のブロック共重合前駆体を得られる。また、上記重合後に再度(メタ)アクリレート系モノマーをこれ単独で加えて重合を続けると、B-A-B型のブロック共重合前駆体を得られる。同様に、その後、順次重合を続けることにより、B-A-B-A型、B-A-B-A-B型などの各種ブロック共重合前駆体を得ることができる。また、上記と逆のモノマー順に重合させることにより、A-B型(本明細書ではB-A型とA-B型とは区別せず、両者を合わせてA-B型という)、A-B-A型、A-B-A-B型、A-B-A-B-A型などの各種ブロック共重合前駆体を得ることができる。

【0026】なお、これらのリビングラジカル重合に際し、後のモノマーを加えるときは、先のモノマーの重合添加率が少なくとも90重量%、好ましくは95重量%以上となつた時点で、加えることが望ましい。

【0027】また、重合開始剤として1官能基型のものを使用して、上記とは異なる方法でA-B型のブロック共重合前駆体を得ることもできる。この方法は、最初に(メタ)アクリレート系モノマーをこれ単独で重合して(メタ)アクリレート系ポリマーブロックBを生成させるにあたり、その重合添加率が90重量%に満たない段階、通常40重量%以上90重量%未満の段階、とくに50~80重量%の段階で、(メタ)アクリル酸前駆モノマーだけを加えて重合させるものである。すなわち、この方法では、上記後のモノマーを加えたのちは、未反応状態の(メタ)アクリレート系モノマーと上記の(メ

タ) アクリル酸前駆モノマーとの共重合 (ランダム) 反応が起こり、(メタ) アクリレート系ポリマーブロック B と (メタ) アクリレート (メタ) アクリル酸系前駆ポリマーブロック A とからなる、A-B 型のブロック共重合前駆体を得られるものである。

【0028】さらに、重合開始剤として 2 官能基型のもを使用し、たとえば、A-B-A 型のブロック共重合前駆体を得る場合は、最初に、(メタ) アクリレート系モノマーをこれ単独で重合して (メタ) アクリレート系ポリマーブロック B を生成し、つぎに、(メタ) アクリレート系モノマーと (メタ) アクリル酸前駆モノマーとの混合物を加えてこのモノマーの重合を続けて、上記ポリマーブロック B の両側に (メタ) アクリレート (メタ) アクリル酸系前駆ポリマーブロック A を生成させるようにすればよい。なお、この方法においても、後のモノマーである (メタ) アクリレート系モノマーと (メタ) アクリル酸前駆モノマーとの混合物を加えるときは、先のモノマーである (メタ) アクリレート系モノマー単独の重合転化率が少なくとも 90 重量%、好ましくは 95 重量%以上となつた時点で、加えるようにするのが望ましい。

【0029】また、これとは逆に、前記と同様に、先のモノマーである (メタ) アクリレート系モノマー単独の重合添加率が 90 重量%に満たない段階、通常 40 重量%以上 90 重量%未満の段階、とくに 50~80 重量%の段階で、(メタ) アクリル酸前駆モノマーだけを加えて重合させるようにしてもよい。この場合も、未反応状態の (メタ) アクリレート系モノマーと (メタ) アクリル酸前駆モノマーとの共重合 (ランダム) 反応が起こり、(メタ) アクリレート系ポリマーブロック B の両側に (メタ) アクリレート (メタ) アクリル酸系前駆ポリマーブロック A が結合した、A-B-A 型のブロック共重合前駆体を得られる。

【0030】なお、これらのブロック共重合前駆体において、1 分子内に (メタ) アクリレート (メタ) アクリル酸系前駆ポリマーブロック A を 2 個またはそれ以上有するものであるときは、各ポリマーブロック A は、モノマー組成が異なるポリマーブロック A1, A2, A3 などで構成されていてもよい。また、同様に、1 分子内に (メタ) アクリレート系ポリマーブロック B を 2 個またはそれ以上有するものであるときも、各ポリマーブロック B は、モノマー組成が異なるポリマーブロック B1, B2, B3 などで構成されていてもよい。

【0031】さらに、これらの態様において、モノマー組成の差異が特性上明確であるときは、リビングラジカル重合のモノマー順を変更して、たとえば、B-A1-A2 型、B-A1-A2-B 型、B-A1-A2-B-A3 型などや、A-B1-B2 型、A-B1-B2-A 型、A-B1-B2-A-B3 型など、(メタ) アクリレート (メタ) アクリル酸系前駆ポリマーブロック A

と (メタ) アクリレート系ポリマーブロック B とが必ずしも交互に結合していない、3 ブロックないしそれ以上のブロック共重合前駆体とすることも可能である。

【0032】上記のリビングラジカル重合において、重合開始剤としては、重合性モノマー全体〔つまり、前記前駆ポリマーブロック A を構成させる (メタ) アクリレート系モノマーと (メタ) アクリル酸前駆モノマーとの混合物と、前記ポリマーブロック B を構成させる (メタ) アクリレート系モノマーとの合計〕に対して、通常 0.01~10 モル%、好ましくは 0.1~2 モル%の割合で用いられる。また、遷移金属の使用量は、ハロゲン化物などの形態として、上記の重合開始剤 1 モルに対して、通常 0.01~3 モル、好ましくは 0.1~1 モルの割合で用いられる。さらに、その配位子は、上記の遷移金属 (ハロゲン化物などの形態) 1 モルに対して、通常 1~5 モル、好ましくは 2~3 モルの割合で用いられる。重合開始剤と活性化剤とをこのような使用割合にすると、リビングラジカル重合の反応性、生成ポリマーの分子量などに好結果が得られる。

【0033】このようなリビングラジカル重合は、無溶剤でも進行させることができるし、酢酸ブチル、トルエン、キシレンなどの溶剤の存在下で進行させてもよい。溶剤を用いる場合、重合速度の低下を防ぐため、重合終了後の溶剤濃度が 50 重量%以下となる少量の使用量とするのがよい。無溶剤または少量の溶剤量でも、重合熱の制御などに関する安全性の問題はとくになく、むしろ溶剤削減によつて経済性や環境対策などの面で好結果が得られる。また、重合条件としては、重合速度や触媒の失活の点より、70~130℃の重合温度で、最終的な分子量や重合温度にも依存するが、約 1~100 時間の重合時間とすればよい。

【0034】このようにして得られる少なくとも 2 ブロックが結合したブロック共重合前駆体において、(メタ) アクリレート (メタ) アクリル酸系前駆ポリマーブロック A の割合としては、上記前駆体全体の 5~60 重量%、好ましくは 5~40 重量%の範囲であるのがよい。(メタ) アクリレート (メタ) アクリル酸系前駆ポリマーブロック A の割合があまりに多くなりすぎると、(メタ) アクリレート (メタ) アクリル酸系ポリマーブロック A への変換後に、粘着剤に要求される粘弾特性に欠けるようになり、粘着剤として固すぎるポリマーとなるため、好ましくない。また、(メタ) アクリレート (メタ) アクリル酸系前駆ポリマーブロック A の割合があまりに少なすぎると、(メタ) アクリレート (メタ) アクリル酸系ポリマーブロック A への変換後に、粘着剤に必要な凝集力に劣るようになり、やはり好ましくない。

【0035】本発明において、このような少なくとも 2 ブロックが結合したブロック共重合前駆体は、これをブロック共重合体に変換したのちの粘着特性や、塗布性の

点より、前駆体全体の数平均分子量が通常5,000～500,000の範囲、好ましくは10,000～200,000の範囲にあるのがよい。また、とくにすぐれた凝集力を得るため、(メタ)アクリレート(メタ)アクリル酸系前駆ポリマーブロックAだけの数平均分子量が通常3,000以上であるのがよい。上記の数平均分子量とは、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)法によるポリスチレン換算にて求められる値を意味するものである。

【0036】本発明においては、上記のように、まず、①の方法として、リビングラジカル重合により(メタ)アクリレート(メタ)アクリル酸系前駆ポリマーブロックAと(メタ)アクリレート系ポリマーブロックBとが少なくとも2ブロック結合したブロック共重合前駆体を生成し、ついで、②の方法として、上記の(メタ)アクリレート(メタ)アクリル酸系前駆ポリマーブロックAを(メタ)アクリレート(メタ)アクリル酸系ポリマーブロックAに変換して、(メタ)アクリレート(メタ)アクリル酸系ポリマーブロックAと(メタ)アクリレート系ポリマーブロックBとが少なくとも2ブロック結合したブロック共重合体を生成する。ここで、②の方法において、上記の変換の方法は、とくに限定されないが、通常は、酸触媒の存在下、加熱処理する方法が好ましく用いられる。

【0037】このような方法としては、たとえば、(イ)ブロック共重合前駆体を、反応を容易にするため、必要によりトルエンなどの有機溶剤で希釈し、これに、上記の前駆体100重量部あたり、通常0.1～20重量部、好ましくは1～10重量部となる割合のスルホン酸型などの $H^+$ 型イオン交換樹脂を加えて、加熱処理する方法、(ロ)上記方法において、 $H^+$ 型イオン交換樹脂に代え、上記の前駆体100重量部あたり、通常0.1～20重量部、好ましくは1～5重量部となる割合のp-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸などの有機酸を使用する方法、(ハ)ブロック共重合前駆体を、これと水とをともに溶解できる有機溶剤、たとえばテトラヒドロフランやジオキサンなどで希釈し、これに、上記の前駆体100重量部あたり、通常0.1～20重量部、好ましくは1～5重量部となる割合の塩酸や硫酸などの無機酸を加えて、加熱処理する方法、(ニ)ブロック共重合前駆体に光酸発生剤を加え、これに紫外線を照射してブレンステッド酸からなる酸触媒を発生させたのちに、加熱処理する方法などが挙げられる。

【0038】上記(ニ)の方法において、使用する光酸発生剤としては、 $ArN_2^+ Q^-$ 、 $Y_3 S^+ Q^-$ または $Y_2 I^+ Q^-$ 〔式中、Arはビス(ドデシルフェニル)基などのアリール基、Yはアルキル基または上記同様のアリール基、 $Q^-$ は $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $AsF_6^-$ 、 $SbF_6^-$ 、 $SbCl_6^-$ 、 $HSO_4^-$ 、 $Cl^-$ などの非塩基性かつ求核性の陰イオンである〕で表されるジアゾ

ニウム塩、スルホニウム塩またはヨードニウム塩などが好ましく用いられる。

【0039】具体的には、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウム・ヘキサフルオロアンチモネート、ビス(トープチルフェニル)ヨードニウム・ヘキサフルオロフスフェート、ビス(トープチルフェニル)ヨードニウム・トリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルフォニウム・トリフルオロメタンスルフォネート、ビフェニルヨードニウム・トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルー(3-ヒドロキシベンタデシルフェニル)ヨードニウム・ヘキサフルオロアンチモネートおよびこれら成分を含む化合物などが挙げられる。また、上記の成分を含んでなる各種の混合物、たとえば、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウム・ヘキサフルオロアンチモネートを45重量%含む化学品である東芝シリコン(株)製の「UV-9380C」なども使用できる。

【0040】これら光酸発生剤の使用量は、ブロック共重合前駆体100重量部あたり、通常0.01～20重量部、好ましくは0.1～2重量部とするのがよい。過少では反応性に乏しく、過多となると経済的に不利で、粘着特性も悪くなる。また、この光酸発生剤の存在下、紫外線を照射するには、高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、エキシマレーザなどの適宜の紫外線源を用いて行えばよい。照射量はとくに限定されないが、通常は50mJ～5J/cm<sup>2</sup>とするのがよい。その際、必要により、短波長側の紫外線をカットするフィルタ、バイレックスガラス、ポリエステルシートなどを使用してもよい。

【0041】上記(ニ)の方法は、支持体上に塗布したのちに、行うのが望ましい。すなわち、ブロック共重合前駆体に光酸発生剤を加えた組成物を、支持体上に塗布し、これに紫外線を照射して、加熱処理することにより、支持体上に変換後のブロック共重合体を含有する粘着剤組成物の層が設けられた粘着シート類を得ることができる。この際、使用するブロック共重合前駆体は、変換後のブロック共重合体とは異なり、分子内に遊離のカルボキシル基を含まないため、ポリマー粘度があまり上昇せず、塗布操作が容易となるという利点を有している。

【0042】上記(イ)～(ニ)のいずれの方法でも、酸触媒の存在下での加熱温度は、通常50℃以上とするのが好ましく、とくに(イ)～(ハ)の方法などでは50℃以上で希釈溶剤の還流温度までの範囲を選択できる。しかし、あまりに高温になりすぎると、(メタ)アクリレート(メタ)アクリル酸系前駆ポリマーブロックAの(メタ)アクリレート構成単位のエステル部分や(メタ)アクリレート系ポリマーブロックBの上記同様のエステル部分が同時に分解するおそれがあるため、上記のいずれの方法においても、140℃以下とするのが



望ましく、とくに80~140℃の範囲を選択するのが望ましい。

【0043】これらの方法による(メタ)アクリレート(メタ)アクリル酸系前駆ポリマーブロックAの(メタ)アクリレート(メタ)アクリル酸系ポリマーブロックAへの変換は、IR(赤外線吸収スペクトル)や<sup>13</sup>C-NMR(核磁気共鳴スペクトル)などの機器分析手法にて確認することができる。また、上記の変換により、前駆部分が分解して脱離するターシヤルブチル基などは、イソブテンガスなどとなつて反応系外に飛散するため、変換後のポリマー中に上記分解物が残さとして混入する心配はとくにない。

【0044】このようにして得られるブロック共重合体は、(メタ)アクリレート(メタ)アクリル酸系前駆ポリマーブロックAが(メタ)アクリレート(メタ)アクリル酸系ポリマーブロックAに変換される以外は、ブロック共重合前駆体と同じ分子構造をとり、上記前駆体に応じたA-B型やA-B-A型などの各種タイプのブロック共重合体から構成されている。たとえば、A-B型は、(メタ)アクリレート(メタ)アクリル酸系ポリマーブロックAと(メタ)アクリレート系ポリマーブロックBとが結合した構造をとり、また、A-B-A型は、(メタ)アクリレート系ポリマーブロックBの両側に(メタ)アクリレート(メタ)アクリル酸系ポリマーブロックAが結合した構造をとる。

【0045】これら各種タイプのブロック共重合体において、(メタ)アクリレート(メタ)アクリル酸系ポリマーブロックAの割合は、ブロック共重合前駆体の場合と同様に、ブロック共重合体全体の5~60重量%、とくに好ましくは5~40重量%の範囲にあり、またその分子量は、ブロック共重合前駆体の場合と同様に、前記方法で測定される数平均分子量が通常5,000~500,000の範囲、好ましくは10,000~200,000の範囲にあるのがよい。

【0046】このような(メタ)アクリレート(メタ)アクリル酸系ポリマーブロックAと(メタ)アクリレート系ポリマーブロックBとが少なくとも2ブロック結合したブロック共重合体は、上記ポリマーブロックAにおけるカルボキシル基同志の水素結合力に起因する擬似架橋構造のためか、これを粘着剤組成物の主剤成分としたときに、これになんらの架橋処理を施さなくても、それ自体で大きな凝集力を示して、粘着力と凝集力とを高度に満足する、すぐれた粘着特性を発揮する。また、上記ポリマーブロックAの(メタ)アクリレート構成単位により、ブロック共重合体全体として破断伸びや破断強度の大きい強靱で粘り強いポリマー特性を示して、曲面に対する粘着力をも満足するものとなる。

【0047】なお、上記擬似架橋構造については、ブロック共重合体をシート状に加工し、TEM(透過型電子顕微鏡)により観察すると、約100~300Å程度の

大きさの上記ポリマーブロックAからなるミクロドメイン構造を有していることより、確認できる。本発明のブロック共重合体としては、前記各種タイプの中でも、上記の擬似架橋構造とこれに基づく前記した粘着特性の点から、A-B型またはA-B-A型のブロック共重合体であるのがとくに望ましい。

【0048】本発明の粘着剤組成物は、上記のように(メタ)アクリレート(メタ)アクリル酸系ポリマーブロックAと(メタ)アクリレート系ポリマーブロックBとが少なくとも2ブロック結合したブロック共重合体を主剤成分とした使用したものであつて、上述のように、これを架橋処理する必要はとくにないが、より高温での保持力を達成するなどの目的で、必要により、従来と同様の架橋処理を施すこともできる。また、この粘着剤組成物には、上記の主剤成分のほか、必要により、粘着付与樹脂、充填剤、老化防止剤、顔料などの一般の粘着剤組成物に配合される各種の添加剤を含ませることができる。

【0049】本発明の粘着シート類は、支持体の片面または両面に、上記の粘着剤組成物を塗布し、これを必要により乾燥することにより、厚さが片面で通常10~100μmとなる粘着剤組成物からなる層を設けて、テープ状やシート状などの形態としたものである。支持体には、紙、プラスチックラミネート紙、布、プラスチックラミネート布、プラスチックフィルム、金属箔、発泡体などが用いられる。片面塗布の場合は、これら支持体の裏面にあらかじめ離型処理を施しておいてもよい。また、支持体上に粘着剤組成物を塗布する手段としては、ホットメルトコート、コンマロール、グラビアコート、ロールコート、キスコート、スロットダイコート、スクイズコートなどが用いられる。

【0050】なお、ブロック共重合前駆体を前記(二)の方法で変換する場合、既述のとおり、上記前駆体に光酸発生剤を混合した組成物を支持体上に塗布し、これに紫外線を照射したのち、加熱処理して、支持体上に(メタ)アクリレート(メタ)アクリル酸系ポリマーブロックAと(メタ)アクリレート系ポリマーブロックBとが少なくとも2ブロック結合したブロック共重合体を主剤成分として含有する粘着剤組成物の層を設けて、粘着シート類とすることができる。

【0051】以上のように、本発明においては、特定のブロック共重合体を主剤成分として用いた粘着特性にすぐれる粘着剤組成物とその粘着シート類ならびにこれらの製造方法を提供するものであるが、同時に、上記特定のブロック共重合体として、(メタ)アクリレート(メタ)アクリル酸系ポリマーブロックAと(メタ)アクリレート系ポリマーブロックBとが少なくとも2ブロック結合したブロック共重合体自体とその製造方法をも提供できるものである。また、このブロック共重合体は、前記したポリマー特性を利用した粘着剤以外の用途



として、粘着性ポリマーフィルム（各種基材フィルム）などにも利用できる。

#### 【0052】

【実施例】以下に、本発明の実施例を記載して、より具体的に説明する。なお、以下の実施例で用いたブロック共重合前駆体(1)～(7)と、参考例で用いたブロック共重合前駆体(8)と、さらに比較例で用いたランダム共重合体(9)は、それぞれ、下記の製造例1～7、参考製造例1および比較製造例1により、製造したものである。

【0053】これらの製造例において、大部分は市販の原料を用いたが、重合開始剤には、下記の方法で合成した2-ブロモ-2-メチルプロピオン酸2-ヒドロキシエチル（以下、2-H2MPNという）とエチレンビス（2-ブロモ-2-メチルプロピオネート）（以下、EBMPという）を、使用した。

【0054】＜2-H2MPNの合成＞過剰のエチレングリコール44ml（788ミリモル）、トリエチルアミン100ml（717ミリモル）およびピリジン20ml（200ミリモル）を反応容器に入れ、これにアセトン800mlおよび2-ブロモイソブチルブロミド150g（652ミリモル）を発熱反応を抑えるために氷浴で冷却しながら、添加した。16時間反応後、析出物をろ去し、これに酢酸エチル1リットルと飽和食塩水500mlを加え、よく振とうした。しばらく静置したのち、上層の酢酸エチル層を希塩酸で2回、飽和食塩水500mlでも3回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。硫酸マグネシウムを除去したのち、酢酸エチルを減圧留去し、粗生成物を得た。このようにして得られた粗生成物を蒸留法（87～90℃/0.25mmHg）で精製して、目的物である2-H2MPNを得た。この2-H2MPNの収率は、88g（64重量%）であった。

【0055】＜EBMPの合成＞無水エチレングリコール12ml（215ミリモル）およびピリジン10ml（100ミリモル）を反応容器に入れ、これにアセトン350mlおよび2-ブロモ-2-メチルプロピオン酸ブロミド75g（326ミリモル）を発熱反応を抑えるため氷浴で冷却しながら、添加した。16時間反応後、析出物をろ去し、これに酢酸エチル1リットルと飽和食塩水500mlを加え、よく振とうした。しばらく静置したのち、上層の酢酸エチル層を希塩酸で2回、飽和食塩水500mlでも3回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。硫酸マグネシウムを除去したのち、酢酸エチルを減圧留去し、粗生成物を得た。このようにして得られた粗生成物を、シリカゲルクロマトグラフィー法（展開溶剤：酢酸エチル/ヘキサン＝1/1混合溶剤）で精製して、目的物であるEBMPを得た。このEBMPの収率は、52g（67重量%）であった。

#### 【0056】製造例1

メカニカルスターラ、窒素導入口、冷却管、ラバーセプ

タムを備えた4つ口フラスコに、n-ブチルアクリレート128g（1,000ミリモル）を加え、これに2,2'-ビピリジン1.08g（6.91ミリモル）を加え、系内を窒素置換した。これに窒素気流下、臭化銅440mg（3.06ミリモル）を加え、反応系を100℃に加熱し、重合開始剤としてEBMPを550mg（1.53ミリモル）加えて重合を開始し、溶剤を加えずに窒素気流下、100℃で7時間重合した。重合率（加熱して揮発成分を除去したポリマー重量を揮発成分を除去する前の重合溶液そのまのポリマー重量で割った値；以下、同じ）が70重量%であることを確認したのち、これにターシヤルブチルアクリレート30g（234ミリモル）をラバーセプタムから添加し、これをさらに20時間加熱した。このようにして得た重合物を酢酸エチルで20重量%程度に希釈し、触媒をろ去し、酢酸エチルを留去（60℃）して、n-ブチルアクリレートターシヤルブチルアクリレートポリマーブロックAとn-ブチルアクリレートポリマーブロックBとからなる、A-B-A型のブロック共重合前駆体(1)を製造した。

#### 【0057】製造例2

メカニカルスターラ、窒素導入口、冷却管、ラバーセプタムを備えた4つ口フラスコに、n-ブチルアクリレート89.6g（700ミリモル）を加え、これに2,2'-ビピリジン1.08g（6.91ミリモル）を加え、系内を窒素置換した。これに窒素気流下、臭化銅440mg（3.06ミリモル）を加え、反応系を100℃に加熱し、重合開始剤としてEBMPを550mg（1.53ミリモル）加えて重合を開始し、溶剤を加えずに窒素気流下、100℃で8時間重合した。重合率が95重量%であることを確認したのち、これにターシヤルブチルアクリレート30g（234ミリモル）とn-ブチルアクリレート38.4g（300ミリモル）をラバーセプタムから添加し、これをさらに20時間加熱した。このようにして得た重合物を酢酸エチルで20重量%程度に希釈し、触媒をろ去し、酢酸エチルを留去（60℃）して、n-ブチルアクリレートターシヤルブチルアクリレートポリマーブロックAとn-ブチルアクリレートポリマーブロックBとからなる、A-B-A型のブロック共重合前駆体(2)を製造した。

#### 【0058】製造例3

メカニカルスターラ、窒素導入口、冷却管、ラバーセプタムを備えた4つ口フラスコに、n-ブチルアクリレート128g（1,000ミリモル）を加え、これに2,2'-ビピリジン1.08g（6.91ミリモル）を加え、系内を窒素置換した。これに窒素気流下、臭化銅440mg（3.06ミリモル）を加え、反応系を100℃に加熱し、重合開始剤としてEBMPを550mg（1.53ミリモル）加えて重合を開始し、溶剤を加えずに窒素気流下、100℃で6時間重合した。重合率が

60重量%であることを確認したのち、これにターシヤルブチルアクリレート30g(234ミリモル)をラバーセプタムから添加し、これをさらに20時間加熱した。このようにして得た重合物を酢酸エチルで20重量%程度に希釈し、触媒をろ去し、酢酸エチルを留去(60℃)して、n-ブチルアクリレート-ターシヤルブチルアクリレートポリマーブロックAとn-ブチルアクリレートポリマーブロックBとからなる、A-B-A型のブロック共重合前駆体(3)を製造した。

#### 【0059】製造例4

メカニカルスターラ、窒素導入口、冷却管、ラバーセプタムを備えた4つ口フラスコに、n-ブチルアクリレート128g(1,000ミリモル)を加え、これに2,2'-ビピリジン1.08g(6.91ミリモル)を加え、系内を窒素置換した。これに窒素気流下、臭化銅440mg(3.06ミリモル)を加え、反応系を100℃に加熱し、重合開始剤としてEBMPを550mg(1.53ミリモル)加えて重合を開始し、溶剤を加えずに窒素気流下、100℃で9時間重合した。重合率が80重量%であることを確認したのち、これにターシヤルブチルアクリレート30g(234ミリモル)をラバーセプタムから添加し、これをさらに20時間加熱した。このようにして得た重合物を酢酸エチルで20重量%程度に希釈し、触媒をろ去し、酢酸エチルを留去(60℃)して、n-ブチルアクリレート-ターシヤルブチルアクリレートポリマーブロックAとn-ブチルアクリレートポリマーブロックBとからなる、A-B-A型のブロック共重合前駆体(4)を製造した。

#### 【0060】製造例5

メカニカルスターラ、窒素導入口、冷却管、ラバーセプタムを備えた4つ口フラスコに、n-ブチルアクリレート128g(1,000ミリモル)を加え、これに2,2'-ビピリジン0.53g(3.39ミリモル)を加え、系内を窒素置換した。これに窒素気流下、臭化銅2

20mg(1.53ミリモル)を加え、反応系を100℃に加熱し、重合開始剤として2-H2MPNを323mg(1.53ミリモル)加えて重合を開始し、溶剤を加えずに窒素気流下、100℃で7時間重合した。重合率が70重量%であることを確認したのち、これにターシヤルブチルアクリレート30g(234ミリモル)をラバーセプタムから添加し、これをさらに20時間加熱した。このようにして得た重合物を酢酸エチルで20重量%程度に希釈し、触媒をろ去し、酢酸エチルを留去(60℃)して、n-ブチルアクリレート-ターシヤルブチルアクリレートポリマーブロックAとn-ブチルアクリレートポリマーブロックBとからなる、A-B型のブロック共重合前駆体(5)を製造した。

#### 【0061】製造例6

ターシヤルブチルアクリレートの添加量を45g(351ミリモル)とした以外は、製造例1と同様の手法により、n-ブチルアクリレート-ターシヤルブチルアクリレートポリマーブロックAとn-ブチルアクリレートポリマーブロックBとからなる、A-B-A型のブロック共重合前駆体(6)を製造した。

#### 【0062】製造例7

ターシヤルブチルアクリレートの添加量を15g(137ミリモル)とした以外は、製造例1と同様の手法により、n-ブチルアクリレート-ターシヤルブチルアクリレートポリマーブロックAとn-ブチルアクリレートポリマーブロックBとからなる、A-B-A型のブロック共重合前駆体(7)を製造した。

【0063】上記の製造例1～7にて製造した各ブロック共重合前駆体(1)～(7)について、数平均分子量〔Mn〕、重量平均分子量〔Mw〕およびポリマー分散度〔Mw/Mn〕を測定した。結果は、表1に示されるとおりであった。分子量の測定は、本文中に記載したGPC法により、行つたものである。

#### 【0064】

表1

	ブロック共重合前駆体の試料番号	Mn (×1,000)	Mw (×1,000)	Mw/Mn
製造例1	ブロック共重合前駆体(1)	89.0	190.0	2.13
製造例2	ブロック共重合前駆体(2)	82.3	155.0	1.89
製造例3	ブロック共重合前駆体(3)	86.4	193.0	2.23
製造例4	ブロック共重合前駆体(4)	84.2	175.0	1.99
製造例5	ブロック共重合前駆体(5)	96.1	150.0	1.56
製造例6	ブロック共重合前駆体(6)	97.2	201.2	2.07
製造例7	ブロック共重合前駆体(7)	79.9	122.2	1.53

#### 【0065】参考製造例1

メカニカルスターラ、窒素導入口、冷却管、ラバーセプタムを備えた4つ口フラスコに、n-ブチルアクリレー

ト128g(1,000ミリモル)を加え、これに2,2'-ビピリジン1.08g(6.91ミリモル)を加え、系内を窒素置換した。これに窒素気流下、臭化銅4

40mg (3.06ミリモル)を加え、反応系を100℃に加熱し、重合開始剤としてEBMPを550mg (1.53ミリモル)加えて重合を開始し、溶剤を加えずに窒素気流下、100℃で12時間重合した。重合率が95重量%であることを確認したのち、これにターシヤルブチルアクリレート30g (234ミリモル)をラバーセプタムから添加し、これをさらに20時間加熱した。このようにして得た重合物を酢酸エチルで20重量%程度に希釈し、触媒をろ去し、酢酸エチルを留去(60℃)して、ターシヤルブチルアクリレートポリマーブロックAとn-ブチルアクリレートポリマーブロックBとからなる、A-B-A型のブロック共重合前駆体(8)を製造した。このブロック共重合前駆体(8)は、数平均分子量〔Mn〕が90.3×1,000、重量平均分子量〔Mw〕が253.0×1,000であり、ポリマーの分散度〔Mw/Mn〕が2.80であつた。

#### 【0066】比較製造例1

メカニカルスターラ、窒素導入口、冷却管、ラバーセプタムを備えた4つ口フラスコに、アクリル酸10g (139ミリモル)、n-ブチルアクリレート43g (330ミリモル)、2-メルカプトエタノール0.3g (3.84ミリモル)および酢酸エチル400mlの混合物を投入し、これにアゾビスイソブチロニトリル0.5gを加え、反応系を60℃で5時間加熱して、重合した。最後に、酢酸エチルを留去し、減圧加熱(60℃)して、ランダム共重合体(9)を製造した。このランダム共重合体(9)は、数平均分子量〔Mn〕が60.9×1,000、重量平均分子量〔Mw〕が185.3×1,000であり、ポリマーの分散度〔Mw/Mn〕が3.04であつた。

#### 【0067】実施例1

A-B-A型のブロック共重合前駆体(1)40gをトルエン40mlで希釈し、これにH<sup>+</sup>型イオン交換樹脂(ION EXCHANGE INDIA社製の「インディオン130」)4gを添加し、これを120℃で2時間加熱攪拌して、上記前駆体(1)のn-ブチルアクリレート-アクリル酸前駆ポリマーブロックA(n-ブチルアクリレート-ターシヤルブチルアクリレートポリマーブロックA)をn-ブチルアクリレート-アクリル酸ポリマーブロックAに変換して、A-B-A型のブロック共重合体(1)を生成した。イオン交換樹脂を減圧ろ去し、粘着剤溶液を得た。この粘着剤溶液を、ギャツプ200μmのアプリータにより、厚さが25μmのポリエチレンテレフタレートフィルム(以下、PETフィルムという)の上に塗布し、120℃で5分間加熱乾燥して、粘着シートを作製した。また、これとは別に、シリコンコーティングした剥離紙の上に、上記と同様に塗布し、加熱乾燥して、引張試験用フィルムを作製した。

#### 【0068】実施例2

A-B-A型のブロック共重合前駆体(1)40gをトルエン40mlで希釈し、これにp-トルエンスルホン酸水和物0.8gを添加し、これを110℃で2時間加熱還流しながら攪拌して、上記前駆体(1)のn-ブチルアクリレート-ターシヤルブチルアクリレートポリマーブロックAをn-ブチルアクリレート-アクリル酸ポリマーブロックAに変換して、A-B-A型のブロック共重合体(1)を生成した。p-トルエンスルホン酸水和物を減圧ろ去し、トリエチルアミンで中和して、粘着剤溶液を得た。この粘着剤溶液を用いて、以下、実施例1と同様にして、粘着シートおよび引張試験用フィルムを作製した。

#### 【0069】実施例3

A-B-A型のブロック共重合前駆体(1)4gをトルエン4mlで希釈し、これに、光酸発生剤としてフェニル-(3-ヒドロキシ-ベンタデシルフェニル)ヨードニウム・ヘキサフルオロアンチモネートの50重量%メチルエチルケトン溶液80mgを加えて、溶液とした。これをギャツプ200μmのアプリータにより、厚さが25μmのPETフィルムの上に塗布し、120℃で5分間加熱乾燥したのち、高圧水銀灯により、室温で紫外線を1.3J照射し、さらに130℃で5分間加熱処理することにより、上記前駆体(1)のn-ブチルアクリレート-ターシヤルブチルアクリレートポリマーブロックAをn-ブチルアクリレート-アクリル酸ポリマーブロックAに変換して、A-B-A型のブロック共重合体(1)を含有する粘着剤組成物の層を形成し、粘着シートを作製した。また、これとは別に、シリコンコーティングした剥離紙の上に、上記と同様に塗布し、加熱乾燥、紫外線照射および加熱処理して、引張試験用フィルムを作製した。

#### 【0070】実施例4

光酸発生剤として、東芝シリコン(株)製の「UV-9380C」〔前出のビス(ドデシルフェニル)ヨードニウム・ヘキサフルオロアンチモネートを45重量%含む化学品〕を60mg使用した以外は、実施例3と同様にして、粘着シートおよび引張試験用フィルムを作製した。

#### 【0071】実施例5~10

A-B-A型のブロック共重合前駆体(1)に代えて、表2に示すように、ブロック共重合前駆体(2)~(7)を使用した以外は、実施例3と同様にして、PETフィルムおよびシリコンコーティングした剥離紙の上にA-B-A型やA-B型のブロック共重合体(2)~(7)を含有する粘着剤組成物の層を形成し、6種の粘着シートおよび引張試験用フィルムを作製した。

#### 【0072】

表2

	ブロック共重合前駆体の試料番号	生成ブロック共重合体の試料番号
実施例5	ブロック共重合前駆体(2)	ブロック共重合体(2)
実施例6	ブロック共重合前駆体(3)	ブロック共重合体(3)
実施例7	ブロック共重合前駆体(4)	ブロック共重合体(4)
実施例8	ブロック共重合前駆体(5)	ブロック共重合体(5)
実施例9	ブロック共重合前駆体(6)	ブロック共重合体(6)
実施例10	ブロック共重合前駆体(7)	ブロック共重合体(7)

## 【0073】参考例1

A-B-A型のブロック共重合前駆体(1)に代えて、A-B-A型のブロック共重合前駆体(8)を使用した以外は、実施例3と同様に処理して、PETフィルムおよびシリコンコーティングした剥離紙の上に、ターシャルブチルアクリレートポリマーブロックAがアクリル酸ポリマーブロックAに変換されて、このアクリル酸ポリマーブロックAと $n$ -ブチルアクリレートポリマーブロックBとからなる、A-B-A型のブロック共重合体(8)を含有する粘着剤組成物の層を形成し、粘着シートおよび引張試験用フィルムを作製した。

## 【0074】比較例1

ランダム共重合体(9)を酢酸エチルに30重量%濃度に溶解し、これをギャツプ200 $\mu$ mのアプリータにより、厚さが25 $\mu$ mのPETフィルムおよびシリコンコーティングした剥離紙の上に塗布し、120℃で5分間加熱乾燥して、粘着シートおよび引張試験用フィルムを作製した。

【0075】上記の実施例1～10、参考例1および比

較例1の各粘着シートについて、下記の方法により、粘着力および凝集力(クリープ)を測定した。これらの測定結果は、表3に示されるとおりであった。

【0076】<粘着力>粘着シートを幅20mm、長さ80mmに切断し、これを幅40mm、長さ100mmのSUS-304板上に、重さ2Kgのゴムローラを1往復させて圧着したのち、室温で30分間放置した。これを引張り試験機を用いて、25℃で、300mm/分の速度で引き剥がし(180°ピール)、その剥離に要する力を測定した。測定は2個のサンプルについて行い、その平均値を求めた。

【0077】<凝集力>粘着シートを幅10mm、長さ20mmの接着面積でベークライト板に貼り付け、40℃または80℃で500gの荷重をかけて、1時間あたりの落下距離を測定した。なお、落下距離が大きいほど凝集力(クリープ)が小さいことが知られており、1mm以上の場合、粘着剤として実用的とはいえない。

【0078】

表3

	ブロック共重合体 またはランダム共 重合体の種類	粘 着 力 (N/20mm幅)	凝集力 (mm/時間)	
			40℃	80℃
実施例1	ブロック共重合体(1)	4.8	0.33	0.54
実施例2	ブロック共重合体(1)	3.9	0.29	0.48
実施例3	ブロック共重合体(1)	5.8	0.26	0.34
実施例4	ブロック共重合体(1)	5.6	0.28	0.34
参考例1	ブロック共重合体(8)	6.9	0.20	0.34
実施例5	ブロック共重合体(2)	6.0	0.30	0.35
実施例6	ブロック共重合体(3)	8.6	0.46	0.70
実施例7	ブロック共重合体(4)	4.5	0.16	0.25
実施例8	ブロック共重合体(5)	7.7	0.36	0.66
実施例9	ブロック共重合体(6)	2.6	0.10	0.22
実施例10	ブロック共重合体(7)	4.8	0.38	0.50
比較例1	ランダム共重合体(9)	4.9	0.82	1mm以上

【0079】つぎに、上記の実施例1～10、参考例1および比較例1の各引張試験用フィルムについて、下記の方法により、引張試験を行い、破断強度および破断伸びを測定した。これらの測定結果は、表4に示されるとおりであつた。

【0080】＜引張試験＞引張試験用フィルムの厚さ $t$  ( $\mu\text{m}$ )を測定したのち、30mm角に切断し、これを円筒状に丸めて、長さ30mmのサンプル片を作製した。こ

れを引張試験機を用いて、25℃で50mm/分の速度で引張り、そのときの応力を求めた。サンプル片が伸び切れた時点の伸びを破断伸び、そのときの応力の値を断面積 ( $0.03 \times t \text{ mm}^2$ ) で割った値を破断強度とした。測定は2個のサンプルについて行い、その平均値を求めた。

【0081】

表4

	ブロック共重合体 またはランダム共 重合体の種類	破断強度 (N)	破断伸び (%)
実施例1	ブロック共重合体(1)	5.2	1,380
実施例2	ブロック共重合体(1)	4.9	1,250
実施例3	ブロック共重合体(1)	6.0	1,510
実施例4	ブロック共重合体(1)	5.7	1,480
参考例1	ブロック共重合体(8)	1.8	910
実施例5	ブロック共重合体(2)	5.9	1,620
実施例6	ブロック共重合体(3)	3.5	3,500
実施例7	ブロック共重合体(4)	4.1	1,250
実施例8	ブロック共重合体(5)	4.0	2,460
実施例9	ブロック共重合体(6)	8.2	1,600
実施例10	ブロック共重合体(7)	4.2	3,960
比較例1	ランダム共重合体(9)	0.1	>5,000

【0082】上記の表3および表4から、(メタ)アクリレート-(メタ)アクリル酸系ポリマーブロックAと(メタ)アクリレート系ポリマーブロックBとからなるブロック共重合体を使用した実施例1～10の各粘着シートは、(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリレートとのランダム共重合体を使用した比較例1の粘着シートに比べて、粘着力および凝集力をともに満足する、すぐれた粘着特性が得られ、また(メタ)アクリル酸ポリマーブロックAと(メタ)アクリレート系ポリマーブロックBとからなるブロック共重合体を用いた参考例1の粘着シートに比べ、ブロック共重合体の引張特性(破断強度および破断伸び)にすぐれているため、曲面に対する粘着力にも好ましい結果が得られることがわかる。

【0083】

【発明の効果】以上のように、本発明は、(メタ)アク

リレート-(メタ)アクリル酸系前駆ポリマーブロックAと(メタ)アクリレート系ポリマーブロックBとが少なくとも2ブロック結合したブロック共重合前駆体を、リビングラジカル重合法により、無溶剤または少量の溶剤を用いて生成したのち、上記のポリマーブロックAを(メタ)アクリレート-(メタ)アクリル酸系ポリマーブロックAに変換して、この(メタ)アクリレート-(メタ)アクリル酸系ポリマーブロックAと(メタ)アクリレート系ポリマーブロックBとが少なくとも2ブロック結合したブロック共重合体を生成させ、これを粘着剤組成物の主剤成分としたことにより、従来のような安全性や経済性の問題を生じず、また架橋処理を施すことなく、粘着力および凝集力を満足する、しかも曲面に対する粘着力をも満足する、すぐれた粘着特性を示す粘着剤組成物とその粘着シート類を提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

C08J 7/00

識別記号

CEY

301

304

C09J 7/02

F I

C08J 7/00

7-730 (参考)

CEY 4J100

301

304

C09J 7/02

Z

(72)発明者 中野 史子

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東  
電工株式会社内

(72)発明者 土井 知子

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東  
電工株式会社内

Fターム(参考) 4F073 AA32 BA18 CA45 EA37 EA38  
EA61 EA62 EA65 GA01  
4J004 AA10 AB01 CA06 CC02 EA06  
FA08  
4J015 EA03 EA04 EA05 EA06 EA09  
4J026 HA11 HA20 HA28 HA32 HA39  
HA50 HB11 HB32 HB39 HB45  
HB48 HB49 HB50 HE01 HE02  
4J040 DM001 GA07 GA11 GA14  
GA22 JA02 JB05 LA06 LA08  
MA02 MA10 MB04 MB06 MB10  
NA02 NA05 NA06 PA23 PA35  
4J100 AB01Q AB02Q AL03P AL03Q  
AL04P AL05P AL08Q AL10Q  
AL34Q AL36Q AM02Q AM15Q  
AM19Q AQ08Q BA16H BA72Q  
BC07Q BC53Q BC79Q CA04  
CA25 CA31 DA01 DA25 FA03  
FA08 FA19 GC02 HA35 HA61  
HC04 HC69 HE21 HE32 HE41  
JA05